Komplexe Alkoholate als Kondensationsmittel in der organischen Chemie

(Auszug)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Manfred Maurer

aus

Dirmstein/Pfalz

Druckort Weinheim/Bergstr.
Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.
1962

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1962
Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Sonderdruck aus: Liebigs Annalen der Chemie, Band 658, (1962), Seite 21–38

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

KOMPLEXE ALKOHOLATE ALS KONDENSATIONSMITTEL, I

von GERHARD HESSE und MANFRED MAURER

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Bayer in dankbarer Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

[illegible]

Liebigs Ann. Chem. **658**, 21–38 (1962)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

KOMPLEXE ALKOHOLATE ALS KONDENSATIONSMITTEL, I

von GERHARD HESSE und MANFRED MAURER *

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Bayer in dankbarer Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 12. Juni 1962

Katalytische Reaktionen und Kondensationen mit Alkoholaten, Alkyl-Verbindungen, Hydriden und Amiden von Metallen der I. und II. Gruppe des Periodensystems können mit ihren Boresterkomplexen oft in andere Richtung gelenkt oder wesentlich spezifischer durchgeführt werden. Das Ergebnis hängt stark vom Lösungsmittel ab. Beides zusammen macht eine subtile Anpassung solcher basischer Reaktionsbeschleuniger an bestimmte Aufgaben möglich.

Komplexe Verbindungen aus Alkoholaten der Alkalien und Erdalkalien mit Borsäureestern und Aluminiumalkoholaten hat schon MEERWEIN[1] in größerer Zahl hergestellt und untersucht. Ihre recht hohen Zersetzungstemperaturen, die Indifferenz gegen Methyljodid und das Ausbleiben der Menthon-Inversion zeigen, daß es Verbindungen sind, die typische Reaktionen der einfachen Alkoholate vermissen lassen. Sie haben aber noch die Fähigkeit, Polymerisations- und Kondensationsreaktionen einzuleiten. Einzelne Versuche in dieser Richtung haben NORD und Mitarbeiter[2–4] an Aldehyden gemacht; wir werden darauf noch zu sprechen kommen.

Bei der großen Bedeutung für die organische Synthese schien es uns lohnend, den Einfluß der Komplexbildung auf die katalytischen Eigenschaften basischer Stoffe systematisch zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wird nur von Boresterkomplexen die Rede sein. Komplexe von Hydriden, Amiden und metallorganischen Verbindungen haben wir zum Vergleich herangezogen.

Es zeigte sich bald, daß mit bisher unbekannten Reaktionsprodukten gerechnet werden muß, deren Strukturbestimmung die Reindarstellung größerer Mengen notwendig macht. Oft war bei den Anfangsgliedern einer homologen Reihe die Abtrennung der leichtsiedenden Reaktionsprodukte von den Lösungsmitteln nicht ganz einfach. Es empfahl sich daher, die ersten Erfahrungen an höheren Homologen zu sammeln.

---

*) M. MAURER, Diplomarbeit Univ. Erlangen 1959; Dissertation Univ. Erlangen 1962.

1) H. MEERWEIN und TH. BERSIN, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 (1929).

2) M. S. KULPINSKI und F. F. NORD, J. org. Chemistry **8**, 256 (1943).

3) F. J. VILLANI und F. F. NORD, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1674 (1946); **69**, 2605 (1947).

4) A. H. ANDERSEN, R. M. KITCHEN und C. H. NEUFELD, J. Amer. chem. Soc. **70**, 861 (1948).

GESÄTTIGTE ALDEHYDE

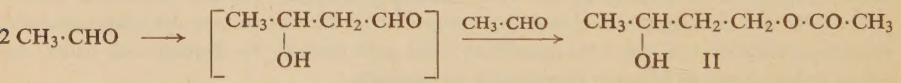
Propionaldehyd wird durch komplexe wie auch durch einfache *Alkoholate der Alkalien* hauptsächlich zu seinem Aldol dimerisiert, das wahrscheinlich erst bei der nachfolgenden Aufarbeitung[5] α-Methyl-β-äthyl-acrolein gibt. Daneben tritt mit den einfachen Alkalialkoholaten eine Weiterkondensation ein, die zur Bildung von Harzen führt. Diese bleibt mit den Komplexen fast vollständig aus (Tab. 1).

Tabelle 1. Kondensationen von Propionaldehyd
(Versuchsdauer stets 2 Stunden bei Siedetemperatur)

Katalysator (5 Mol-%)	Lösungsmittel	Methyl-äthyl-acrolein	Harz	Ausgangsmaterial
$Li[B(OCH_3)_3C_4H_9]$	—	10%	—	88%
$NaOCH_3$	Methanol	59	18%	15
$Na[B(OCH_3)_4]$	Methanol	62	—	31
$Na[B(OCH_3)_4]$	Dioxan	33	—	65
$Na[B(OCH_3)_4]$	Benzol	—	—	99
$KOCH_3$	Methanol	47	34	13
$K[B(OCH_3)_4]$	Methanol	83	5	9

Das Ergebnis hängt stark vom Lösungsmittel ab. Borsäureester allein oder in Methanol, in dem die komplexe Säure $H[B(OCH_3)_4]$ vorliegen wird, blieben bei unserer Versuchsführung ohne jede Wirkung. Erst bei 150—175° ist mit einer MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion zu rechnen[6]. — Unter vergleichbaren Bedingungen steigt die Wirksamkeit vom Lithium- über den Natrium- zum Kaliumkomplex an. Stets sind die komplexen Basen mildere Kondensationsmittel als die einfachen.

Bei den *Erdalkali-Alkoholaten* und ihren Aluminiumalkoholat-Komplexen findet man außer der Aldolbildung noch eine TISCHTSCHENKO-Reaktion, die bei *Acetaldehyd* zum Essigsäureäthylester(I) führt. Daneben kann eine Trimerisierung[2–4] zu Butandiol-(1.3)-acetat-(1) (II, „Glykolester II") erfolgen. Sie beginnt mit einer Aldolkondensation, auf die offenbar sehr rasch eine gemischte TISCHTSCHENKO-Reaktion des Aldols mit dem einfachen Aldehyd folgt. Durch die Reduktion der Aldehydgruppe schwindet die Neigung des aldolischen Hydroxyls zur Wasserabspaltung.



Freies Magnesiummethylat (5 Mol-%) gibt in Äther nur Crotonaldehyd (21% d. Th.) und viel Harz. Bei Verwendung seines Trimethyl-borat-Komplexes treten die Disproportionierungsreaktionen in den Vordergrund (Tab. 2).

[5] G. A. RAUPENSTRAUCH, Mh. Chem. **8**, 108 (1887).
[6] H. G. KUIVILA, S. C. SLACK und P. K. SIITERI, J. Amer. chem. Soc. **73**, 123 (1951).

Tabelle 2. Kondensationen von Acetaldehyd mit $Mg[B(OCH_3)_4]_2$ als Katalysator

$Mg[B(OCH_3)_4]_2$	Lösungsmittel	Ester I	Glykolester II	Harz
2 Mol-%	Äther	15%	70%	10%
5	Methylal	15	50	15

Crotonaldehyd wurde hier überhaupt nicht gefunden. Die Umsteuerung der Reaktion durch Komplexbildung ist eindrucksvoll.

$$C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2OCOC_2H_5 \quad \text{IV}$$

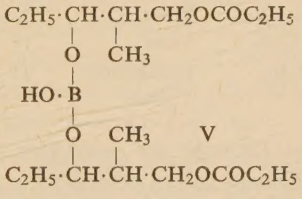
Eingehendere Untersuchungen wurden am *Propanal* durchgeführt. Hier entstehen Propylpropionat (III), 2-Methyl-pentandiol-(1.3)-propionat-(1) (IV, „Glykolester IV") und Methyl-äthyl-acrolein (Tab. 3).

Tabelle 3. Kondensationen von Propionaldehyd

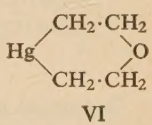
Katalysator	Mol-%	Lösungsmittel	Ester III	Glykolester IV	Methyl-äthyl-acrolein	Harz
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$	2	Methanol	—	10%	13%	68%
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$	5	Äther	16	69	—	12
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$	5	Benzol	14	70	—	10
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$	5	Cyclohexan	11	52	9	20
$Ca[B(OCH_3)_4]_2$	5	Methanol	—	31	51	10
$Ca[B(OCH_3)_4]_2$	5	Äther	10	61	—	17
$Ca[B(OCH_3)_4]_2$	5	Benzol	—	—	17	70

Wieder fällt die starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf, besonders beim Calciumkomplex.

Das Magnesiumalkoholat war aus Magnesium und Methanol unter Zusatz von etwas Jod erhalten worden. Als einmal das Metall mit Quecksilber(II)-chlorid aktiviert worden war, entstanden aus Propanal neben Propylpropionat und IV bis zu 47% d.Th. an Glykolester V (sek. Borsäureester von IV).



Auch Zusätze von metallischem *Quecksilber* oder *Quecksilberoxan* (Quecksilberdiäthylenoxyd[7], VI) lenken die Reaktion in dieser Weise um.



Der Borsäureester V ist eine wasserhelle Flüssigkeit, $Sdp._{0.01}$ 202—206°. Seine Konstitution folgt aus der Molekulargewichtsbestimmung und der Verseifung mit Natronlauge. 2-Methyl-pentandiol-(1.3) wurde als Bis-dinitrobenzoat und Propionsäure als Dicyclohexylammoniumsalz identifiziert, die Borsäure unter Mannitzusatz alkalimetrisch titriert. Setzt man dem Borsäureester V bei der Destillation Glycerin zu, so geht der freie Glykolester IV über. — Versuche mit Propanal unter zusätzlicher Katalyse mit Hg-Verbindungen finden sich in Tabelle 4.

[7] J. SAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2910 (1901).

Tabelle 4. Kondensationen von Propionaldehyd in Diäthyläther

Katalysator	Menge (Mol-%)	Zusatz***)	Ester III	Glykolester IV	Glykolester V	Harz
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$*)	5	—	15%	69%	—	12%
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$*)	5	3% $HgCl_2$	20	43	21%	11
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$*)	5	2% Hg	10	70	10	8
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$*)	5	3% VI	13	60	19	5
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$**)	5	—	10	52	33	8
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$**)	8	—	13	17	47	15

*) aus mit J_2 aktiviertem Mg. **) aus mit Hg aktiviertem Mg. ***) % bez. auf Katalysator

Es fällt auf, daß die Gesamtausbeute an freiem *und* gebundenem Glykolester zusammen oft ca. 80% d. Th. erreicht. In einem Ansatz mit 168 g Propanal, bei dessen Aufarbeitung nach dem Übergehen des Glykolesters die Destillation unter Glycerinzusatz fortgesetzt wurde, konnten insgesamt 139 g (83%) 2-Methyl-pentandiol-(1.3)-propionat-(1) (IV) erhalten werden.

$C_3H_7 \cdot \underset{\underset{OH}{|}}{CH} \cdot \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH} \cdot CH_2OCOC_3H_7$ VIII

Butanal gab mit den beiden Erdalkalikomplexen ähnliche Ergebnisse. In Äthern sind Butylbutyrat (VII) und 2-Äthyl-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1) (VIII, „Glykolester VIII") die Hauptprodukte der Umsetzung (Tab. 5).

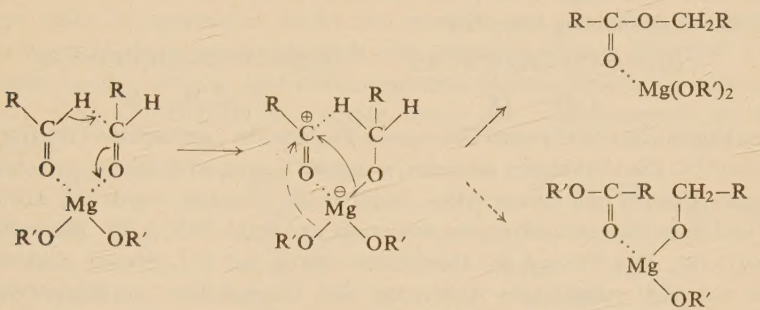
Tabelle 5. Kondensationen mit Butyraldehyd

Katalysator (5 Mol-%)	Lösungsmittel	Ester VII	Glykolester VIII	Butanal	Harz
$Mg(OCH_3)_2$	Äther	13%	55%	—	15%
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$	Äther	17	68	7%	5
$Ca[B(OCH_3)_4]_2$	Tetrahydrofuran	15	48	—	31

Diskussion der Versuche mit gesättigten Aldehyden: Die Alkoholat-Komplexe des *Natriums* und *Kaliums* geben, besonders in polaren Lösungsmitteln, genügend Anionen, um dem Aldehyd in der α-Stellung ein Proton zu nehmen und damit die Aldolkondensation einzuleiten. Die Menge des Katalysators hat auf das Ergebnis kaum einen Einfluß, obwohl sie zwischen 2 und 100 Mol-% variiert wurde. Da die Boresterkomplexe leicht hydrolysieren, glauben wir nicht, daß die Wasserabspaltung schon während der Reaktion erfolgt. Mit den weniger polaren *Lithium*komplexen und in wenig dissoziierenden Lösungsmitteln tritt bei Aldehyden kaum eine Reaktion ein.

Die *Erdalkalialkoholate* bewirken sowohl Aldolisierung als auch die TISCHTSCHENKO-Reaktion. Die Komplexbildung verschiebt die Reaktionsgeschwindigkeiten zugunsten

letzterer. Nach den Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus[8], die besonders auf H. MEERWEIN, E. R. ALEXANDER und E. PFEIL zurückgehen, läßt sich das leicht verstehen:



Die Anlagerung einer LEWIS-Säure an die Alkoxygruppen des Magnesiumalkoholats muß diesen Vorgang erleichtern, da sie Elektronen vom Magnesium abzieht. Zugleich erschwert sie die Bildung einfacher Alkoholat-Ionen und damit die Aldolkondensation. Die komplexen Ionen $B(OCH_3)_4^{\ominus}$ sind als Protonenfänger wenig geeignet, da die zugehörige Säure stärker dissoziiert ist als ein Alkohol.

Der angegebene Mechanismus läßt eine Nebenreaktion erwarten, wenn anstelle des aus dem Aldehyd entstandenen Alkoxyrestes einer der ursprünglich am Magnesium vorhandenen Reste an das positive C-Atom wandert (gestrichelte Pfeile). In unserem Fall sollte man den Methylester der dem Aldehyd zugehörigen Säure erhalten; nach Hydrolyse sollte der dem Aldehyd entsprechende freie Alkohol gefunden werden. Die Bilanzen der mitgeteilten Versuche, im Durchschnitt 93.6% des eingesetzten Aldehyds, ließen die Möglichkeit zu, daß diese Reaktionsprodukte bisher übersehen wurden. Ein großer Ansatz mit *Butanal* wurde deshalb sorgfältig fraktioniert und brachte tatsächlich die beiden erwarteten Reaktionsprodukte ans Licht (6.5% Methylbutyrat, 4.1% Butanol). Wir halten es für wahrscheinlich, daß das bei der Reaktion entstehende Harz (6.2%) nicht durch Polykondensation unter Abspaltung von Wasser entsteht, sondern ein Polymerisat vom Polyoxymethylen-Typ[9] ist.

Die *Konstitution der „Glykolester"* stützt sich auf die Identifizierung der Spaltstücke bei der alkalischen Verseifung (siehe Versuchsteil). Welche der beiden Hydroxyl-Gruppen verestert ist, wurde am trimeren Butanal von v. BRAUN und MANZ[10] bereits untersucht. Wir haben ihre Versuche mit unserem Ester nachgearbeitet und ergänzt*). 2-Äthyl-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1) (VIII) wird durch Chromschwefelsäure zum Ketoester IX[10] oxydiert. Mit Thionylchlorid erhält man aus VIII den Mono-

*) Herrn Dr. A. HOFFMANN danken wir herzlich für die Durchführung dieser Versuche.

8) vgl. V. FRANZEN, *Reaktionsmechanismen*, 1. Folge, Dr. A. Hüthig-Verlag, Heidelberg 1958, S. 21.

9) J. FURUKAWA, T. SAEGUSA und H. FUJII, Makromolekulare Chem. **44–46**, 398 (1961).

10) J. v. BRAUN und G. MANZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1696 (1934).

chlorester X, der bei alkalischer Verseifung Buttersäure und 2-Äthyl-hexen-(2)-ol-(1)[10] gibt. Die Übereinstimmung aller Umwandlungsprodukte läßt keinen Zweifel daran, daß die auf beiden Wegen erhaltenen Glykolester identisch sind. Die anderen trimeren Aldehyde wurden analog formuliert.

$C_3H_7 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2OCOC_3H_7$ IX $\qquad$ $C_3H_7 \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2OCOC_3H_7$ X

Diese Ergebnisse sind ein neuer Beitrag zum Problem der „gemischten TISCHTSCHENKO-Reaktion“[11]. Die Glykolester entstehen ja durch Disproportionierung zwischen einem einfachen Aldehyd und seinem Aldol. Monomeres Acetaldol wurde mit Acetaldehyd (1 : 1) und dem Magnesiumkomplex umgesetzt und ergab 74% d. Th. Butandiol-(1.3)-acetat-(1) (II). Der Vorlauf der Destillation betrug nur 6%. Ebenso glatt reagieren Aldole mit nicht zugehörigen Aldehyden. Aus Propionaldol und Butyraldehyd erhielten wir 72% d. Th. an 2-Methyl-pentandiol-(1.3)-monobutyrat-(1) (XI). Auf diese Weise kann man leicht Glykolester mit beliebigen Säuren erhalten, wenn diese nicht α-verzweigt sind.

Bei diesen Versuchen und bei den direkten Trimerisierungen ist das Aldol stets Hydrid-Acceptor, d. h. es liefert den alkoholischen Teil des Esters. Nie konnten wir das Umgekehrte auch nur andeutungsweise feststellen. Der von NORD entwickelte Katalysator (Magnesiumalkoholate im Komplex mit Aluminiumalkoholaten) liefert dagegen aus Acetaldehyd etwa gleiche Mengen Butandiol-(1.3)-acetat-(1) (II) und β-Hydroxy-butyracetat[4]. Lediglich der Wechsel der LEWIS-Säure bewirkt eine hohe Spezifität des Katalysators.

Wir haben auch nie beobachtet, daß ein Aldol mit sich selbst die TISCHTSCHENKO-Reaktion eingeht. Monomeres Acetaldol blieb unter „optimalen“ Bedingungen mit Magnesiumtetramethoxyborat zu 75% d. Th. unverändert und gab 20% Harz.

Die Unfähigkeit der 1.3-Aldole zur Selbstdisproportionierung möchten wir damit erklären, daß sie als koordinativ 2-wertige Partner immer nur einzeln am Magnesium gebunden werden können. Alkoxyreste der einfachen und der komplexen Alkoholate können durch andere Alkohole verdrängt werden. Wahrscheinlich verdrängt das Aldol einen Methoxyrest am Magnesium und geht mit seiner Aldehydgruppe in koordinative Bindung; dieser innere Komplex kann dann noch einen einfachen Aldehyd binden und die Reaktion kann in der beschriebenen Weise ablaufen.

α.β-UNGESÄTTIGTE ALDEHYDE

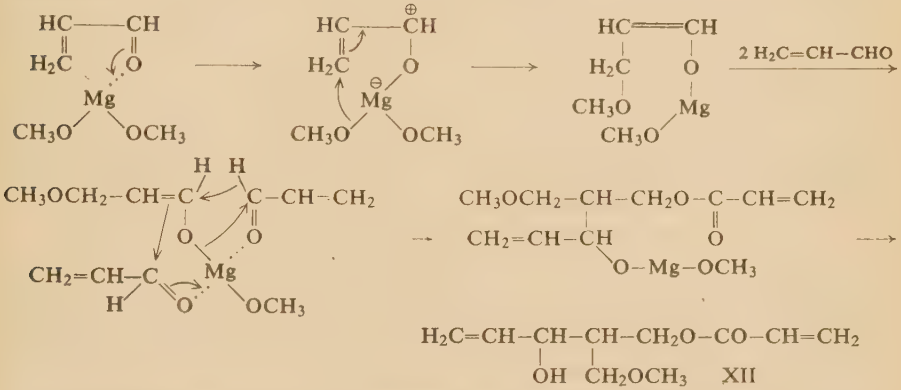
Beim *Acrolein* ist eine Aldolisierung nicht möglich, wohl aber eine TISCHTSCHENKO-Reaktion. SCHULZ und WAGNER[12] sowie ZAPPI und LABRIOLA[13] erhielten mit Aluminiumalkoholat nur Harze. Auch mit dem Magnesiumkomplex entstand viel Harz

[11] Literatur siehe Lit.[2].

[12] H. SCHULZ und H. WAGNER, Angew. Chem. **62**, 105 (1950).

[13] E. V. ZAPPI und R. A. LABRIOLA, An. Asoc. quím. argent. **22**, 133 (1934) [C. **1935** II, 2044].

(ca. 50%), aber wir konnten außerdem 40–45% eines wasserhellen Destillats isolieren ($Sdp._{0.04}$ 98–101°). Alkalische Verseifung erwies es als Acrylsäureester eines Glykols, das aus 2 Mol Acrolein und 1 Mol Methanol (aus dem Komplex stammend) entstanden sein muß. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein gemischtes Alkoholat des enolisierten β-Methoxy-propionaldehyds, das anschließend eine Reaktion mit zwei Molekülen Acrolein eingeht. Als Reaktionsprodukt ist dann 2-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1.3)-acrylat-(1) (XII) zu erwarten, womit alle Umsetzungen (s. S. 36) übereinstimmen.



Crotonaldehyd setzt sich mit Magnesiumtetramethoxyborat nur schwer um. Im Konkurrenzversuch mit Butanal wurden 80% des ungesättigten Aldehyds zurückgewonnen, und man erhielt nur die Umsetzungsprodukte des Butanals in der üblichen Ausbeute. Auch hier zeigt sich wieder ein bedeutender Unterschied zwischen unseren Borester-Komplexen und den Aluminiumalkoholat-Komplexen des Nordschen Arbeitskreises[2]. Mit Magnesium-aluminiumäthylat wurde 2-Äthyl-hexen-(4)-diol-(1.3)-butyrat-(1) erhalten, entstanden durch Aldolkondensation zwischen Crotonaldehyd und Butyraldehyd unter nachfolgender Tischtschenko-Reaktion mit einem zweiten Molekül Butyraldehyd. Bemerkenswert ist wieder, daß der Crotonaldehyd erst nach Bildung eines (gemischten) Aldols die Tischtschenko-Reaktion eingeht. Dieses ist als Hydrid-Acceptor sowohl dem gesättigten wie dem ungesättigten Aldehyd überlegen.

Dennoch setzt sich reiner Crotonaldehyd unter Einwirkung des Magnesiummethylat-trimethylborat-Katalysators langsam um. Nach 6 Stunden waren noch ca. 50% vorhanden; 25% waren verharzt und 15% in neue destillierbare Substanzen übergegangen.

Aldehyde mit C-H-aciden Partnern

Der Magnesiumalkoholat-Borester-Komplex ist ein milder Elektronen-Acceptor. Dies könnte bei Kondensationen von Aldehyden mit aktiven Methylenverbindungen von Vorteil sein, weil bei tiefer Temperatur die Aldehyde nur langsam angegriffen werden. Diese Erwartung fanden wir in drei untersuchten Fällen bestätigt.

Acetessigester und Acetaldehyd (2 : 1) werden in Äther schon bei −15° rasch umgesetzt. Die Selbstkondensation des Aldehyds zum Butandiolacetat II findet in geringem Maße statt (15% d. Th.); in der Hauptsache erhält man Äthyliden-bis-acetessigester (XIII) (60% d. Th.), der auf diesem Weg rein dargestellt werden konnte und mit Hydrazinhydrat das bekannte[14] 4.4'-Äthyliden-bis-[3-methyl-pyrazolen-(5)] (XIV) ergab. XIII wurde durch saure Verseifung und Cyclisierung in 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (XV) verwandelt und dieses durch sein Semicarbazon[15] und sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 173°) charakterisiert.

Malonester gab mit Acetaldehyd (1 : 1) und dem Magnesiumkomplex ein Gemisch aus Äthylidenmalonester und Äthyliden-bis-malonester im Verhältnis 2 : 1.

Nitromethan und Butyraldehyd (1 : 1) gaben mit Magnesiumditetramethoxyborat nur 1-Nitro-pentanol-(2) (XVI) (67% d. Th.) und 1-Nitro-penten-(1) (XVII) (12% d. Th.), das vermutlich erst bei der Destillation aus XVI entsteht. Mit dem entsprechenden Aluminiumäthylat-Komplex[16] erhält man etwa das gleiche Ergebnis, doch ist das Verfahren wesentlich zeitraubender.

Ketone

Das Gleichgewicht der Ketolbildung liegt meist weitgehend auf der Seite der Komponenten. Einfache oder komplexe Alkoholate bewirken deshalb nur dann eine durchgreifende Reaktion, wenn schon im Reaktionsmedium Wasserabspaltung oder andere Folgereaktionen eintreten. Bei *Aceton* ist dies kaum der Fall. Mit einfachen und komplexen Natriumalkoholaten wurden 3−4.4% d. Th. Mesityloxyd isoliert. Im Gemisch mit Acetaldehyd gab der Magnesiumkomplex die übliche Selbstkondensation des Aldehyds und eine kleine Menge Diacetonalkohol; eine Umsetzung zu Methyl-allyl-keton konnte nicht nachgewiesen werden.

Cyclopentanon wird nach Wallach[17] durch Natriumäthylat zu Gemischen aus 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon (XVIII) und 2.5-Bis-cyclopentyliden-cyclopentanon (XIX) kondensiert. Die schwächer basischen Komplexe begünstigen den ersten Schritt und verringern die Harzbildung (Tab. 6).

Tabelle 6. Kondensationen von Cyclopentanon

Katalysator (ca. 10 Mol-%)	Temperatur	Lösungsmittel	XVIII	XIX	Harz
$NaOCH_3$	110°	Dioxan	33%	33%	33%
$Na[B(OCH_3)_4]$	110°	Dioxan	59	28	6
$LiOCH_3$	110°	Dioxan	62	29	—
$Li[B(OCH_3)_4]$	110°	Dioxan	—	—	—
$Li[B(OCH_3)_3C_4H_9]$	131°	—	82	14	—

[14] P. Rabe und F. Elze, Liebigs Ann. Chem. **323**, 83 (1902).

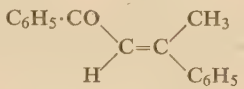
[15] E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. **297**, 113 (1897); A. Baeyer, J. Piccard und W. Gruber, ebenda **407**, 332 (1915).

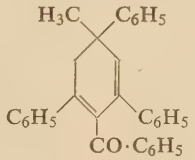
[16] F. J. Villani und F. F. Nord, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2608 (1947).

[17] O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2955 (1896).

Mit dem Komplex aus Lithiumbutyl und Trimethylborat ließ sich XVIII in 82-proz. Ausbeute erhalten. Bemerkenswert ist der große Unterschied zwischen den beiden Lithiumkomplexen.

Die Selbstkondensation von *Acetophenon* ist oft untersucht worden[18]. Mit komplexen Alkoholaten entstehen im wesentlichen *trans*-Dypnon[19] (XX) und α-Isodypnopinakolin (XXI) (s. Tab. 7):

XX 

 XXI

Die Kondensation verläuft ziemlich langsam, der Umsatz betrug im besten Falle 40%. $Na[B(OCH_3)_4]$ führt Dypnon in α-Isodypnopinakolin (84% d. Th.) über.

Tabelle 7. Kondensationen von Acetophenon
(Reaktionszeit: 10 Stunden; die Ausbeuten sind auf *umgesetztes* Keton bezogen)

Katalysator (ca. 10 Mol-%)	Lösungsmittel	Temperatur	Dypnon	α-Isodypnopinakolin	Harz
$NaOC_2H_5$	Äther	35°	34%	52%	+
$Na[B(OCH_3)_4]$	—	180°	—	62	15%
$Na[B(OCH_3)_4]$	Toluol	110°	—	—	—
$Na[B(OC_5H_{11})_4]$	—	180°	—	72	10
$Na[B(OC_5H_{11})_4]$	Amylalkohol	150°	—	90	+
$K[B(OCH_3)_4]$	—	180°	—	88	—
$LiOCH_3$	—	180°	31	40	+
$Li[B(OCH_3)_4]$	—	180°	—	—	—
$Li[B(OCH_3)_3C_4H_9]$	—	180°	95	—	—
$Mg[B(OCH_3)_4]_2$	—	180°	81	—	—

Während die einfachen Alkoholate unspezifisch sind, geben die Komplexe entweder nur Dypnon oder nur α-Isodypnopinakolin. Alkohole begünstigen die Umsetzung. Auffallend ist wieder der große Unterschied zwischen den beiden Lithiumkomplexen. Lithiumtrimethoxy-butyl-borat gab den höchsten überhaupt beobachteten Umsatz.

Phthalodinitril

Außer den bisher besprochenen katalytischen Kondensationen wurde noch eine Reaktion untersucht, die das Kondensationsmittel stöchiometrisch verbraucht: die Kondensation von Phthalodinitril zu Phthalocyanin, bei der das Metall in das End-

[18] J. F. Eijkman, Chem. Weekbl. **1**, 349 (1904) [C. **1904** I, 1258]; M. Delacre, Ann. Chimie [9] **2**, 63 (1914), und zwar S. 75, 86, 88; H. Meerwein, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 227 (1944); D. Ivanoff, T. Ivanoff und C. Ivanoff, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **231**, 1240 (1950).

[19] R. E. Lutz und L. T. Slade, J. org. Chemistry **26**, 4888 (1961).

produkt eingebaut wird. Die Menge des Kondensationsmittels wurde so gewählt, daß das eingesetzte Metall zur Bildung des Phthalocyaninkomplexes ausreicht. Nach den in Tabelle 8 angegebenen Zeiten wurde das ausgeschiedene Reaktionsprodukt in konz. Schwefelsäure gelöst und der freie Farbstoff mit Wasser ausgefällt.

Tabelle 8. Phthalocyanin-Bildung aus Phthalodinitril

Kondensations-mittel	Lösungs-mittel	Tempe-ratur	Zeit (Stdn.)	Phthalocyanin (metallfrei)
$LiOCH_3$	Tetralin	180°	6	4%
$Li[B(OCH_3)_4]$	Tetralin	180°	6	4
$Li[B(OCH_3)_3C_4H_9]$	Tetralin	180°	6	30
$NaOCH_3$	Tetralin	180°	6	20
$Na[B(OCH_3)_3H]$	Tetralin	180°	6	48
$Na[B(OCH_3)_4]$	Tetralin	180°	6	56
$NaNH_2$	Tetralin	180°	6	14
$Na[B(OCH_3)_3NH_2]$	Tetralin	180°	6	30
$NaOC_5H_{11}$	Amylalkohol	150°	10	60
$Na[B(OC_5H_{11})_4]$	Amylalkohol	150°	10	68
$Na[B(OC_5H_{11})_4]$	Amylalkohol	150°	20	68
$Na[B(OC_5H_{11})_4]$	Octanol	150°	10	51
$Na[B(OC_5H_{11})_4]$	—	250°	10	78
$Na[B(OC_5H_{11})_4]$	—	260°	10	81
$K[B(OC_5H_{11})_4]$	Amylalkohol	150°	10	16

Die Ausbeuten mit den komplexen Basen liegen höher als mit den einfachen Basen. Lithiumtetramethoxyborat mit dem symmetrischen Anion wirkt auch hier milder als Lithiumtrimethoxy-butyl-borat. Das beste Ergebnis (81%) wurde mit Natriumtetra-amyloborat ohne Lösungsmittel erhalten — vermutlich wegen der hohen Reaktionstemperatur. Es übertrifft alle uns bekanntgewordenen Ausbeuten.

Eine Sonderstellung nimmt der Kaliumkomplex ein, der sich in anderen Fällen dem Natriumkomplex meist überlegen zeigt. Er gibt, wie auch Kaliumamylat, eine auffallend niedrige Ausbeute an Phthalocyanin-Kalium. Dies hat vermutlich seinen Grund nicht in der Basenstärke des Komplexes, sondern in dem großen Volumen des Kaliumions. Mit 1.33 Å paßt es nur gerade noch in den Hohlraum des Phthalocyanins, dessen Radius auf 1.35 Å geschätzt wird[20].

Diskussion

An einer Reihe sehr verschiedenartiger Reaktionen wurde nachgewiesen, daß die Boresterkomplexe von Alkoholaten, Amiden, Hydriden und metallorganischen Verbindungen der I. und II. Gruppe des Periodensystems wirksame Katalysatoren bzw. Kondensationsmittel sind. Man könnte annehmen, daß sie im Reaktionsmedium in ihre Komponenten zerfallen und daß die beobachteten Umsetzungen durch die freie basische Komponente bewirkt werden. Dem widerspricht aber die große Beständigkeit

[20] P. A. Barrett, C. E. Dent und R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1719.

dieser Komplexe. Natriumtetramethoxyborat zum Beispiel zerfällt im Hochvakuum erst bei 260—280° in die Komponenten. Wären diese Komplexe nur „gepufferte Katalysatoren", so sollten bei konkurrierenden Reaktionen die Endprodukte stets im gleichen Mengenverhältnis erhalten werden wie mit den einfachen Basen. Das ist offensichtlich nicht der Fall. Man muß diese Komplexe also als *eigenständige Katalysatoren* ansehen. Daß ihre Spezifität von derjenigen anderer Komplexe abweicht, zeigt der Vergleich unserer Borester-Komplexe der Magnesiumalkoholate mit den Aluminiumalkoholat-Komplexen von F. F. Nord. Wir haben hier eine Parallele zu den verschiedenen Komplexen des gleichen Hydrids, deren Reduktionsspezifität durchaus verschieden ist — wie die von NaH, $NaBH_4$, $Na[B(OR)_3H]$ und $Na[Al(OR)_3H]$.

Dies gibt die präparative Möglichkeit, Kondensationsreaktionen in gewünschte Richtungen zu *lenken*. Die Möglichkeiten für den Aufbau solcher *spezifischer Kondensationsmittel* sind nahezu unbegrenzt. Man kann das Metall, seinen Verbindungspartner und die Lewis-Säure in weiten Grenzen variieren.

Die Komplexe haben noch andere Vorteile vor den einfachen Basen. Sie sind in Äthern und Kohlenwasserstoffen, den bevorzugten Medien für solche Umsetzungen, meist besser löslich als diese. Wegen ihres weniger polaren Charakters kann man sie oft ohne Lösungsmittel verwenden; sie lösen sich in den Substraten meist ausreichend. Schließlich sind sie weniger hydrolyseempfindlich und autoxydabel und können auf Vorrat hergestellt werden.

Die katalytischen Reaktionen haben wir meist mit Zusätzen von 5—10 Molprozent ausgeführt. Einige Versuche gaben noch mit 1-proz. Zusatz fast die gleichen Ausbeuten, wenn die Reaktionszeit verlängert wurde. Alle Ausbeute-Angaben beziehen sich auf analysenreine Endprodukte.

Die starke Abhängigkeit vom *Lösungsmittel* ist eine vierte Möglichkeit für die Wahl spezifischer Reaktionsbedingungen. Ein und dasselbe Lösungsmittel beeinflußt die Reaktionen mitunter entgegengesetzt. Boresterkomplexe können nur in dem Alkohol zur Anwendung kommen, der dem Komplex zugrundeliegt, da Alkoxyaustausch mit dem Lösungsmittel stattfindet. Aus dem gleichen Grunde gehen Komplexe mit Alkylgruppen in reine Alkoxykomplexe über, wenn man sie in alkoholischem Medium verwendet. Durch Wasser werden alle benutzten Komplexe zersetzt — man muß daher mit gut getrockneten Lösungen arbeiten.

Den Farbenfabriken Bayer, den Farbwerken Hoechst und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik danken wir herzlich für Chemikalien, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Infrarotspektrographen.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Komplexe

Zur Darstellung von reinem *Borsäuretrimethylester* hat sich die Methode von Schlesinger [21] am besten bewährt. *Borsäuretriamylester* wurde hieraus durch Umesterung mit Amylalkohol erhalten [22]. Die *komplexen Alkalialkoholate* wurden mit geringfügigen Abweichungen nach Meerwein und Bersin [1] hergestellt.

Lithiumtrimethoxy-butyl-borat. — 14 g (2 g-Atom) *Lithium* löst man unter reinem Stickstoff in 137 g (1 Mol) *n-Butylbromid*, das mit 250 ccm absol. Äther verdünnt ist. Durch Außenkühlung (−25 bis −35°) müssen im Kolbeninnern −10° eingehalten werden [23]. Das ausgeschiedene LiBr wird durch Filtrieren über ein Glasfilter unter N_2 entfernt. Unter Rühren und Kühlung auf −78° tropft man nun 104 g (1 Mol) *Borsäuretrimethylester* langsam zu. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 160 g (95%).

Magnesiumditetramethoxyborat [1]. — In einen Dreihalskolben werden 15 g (0.62 g-Atom) *Magnesiumspäne* und einige Körnchen *Jod* eingefüllt. Durch Befächeln mit einer leuchtenden Bunsenflamme wird die Aktivierung des Metalls erreicht. Nach dem Erkalten setzt man einen Rückflußkühler mit Silicagel-Rohr, einen Rührer und einen Tropftrichter auf und tropft 200 ccm absol. *Methanol* so zu, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird. Zum Schluß erwärmt man auf dem Wasserbad, bis die H_2-Entwicklung aufhört. Dann fügt man unter Rühren 120 g *Borsäuretrimethylester* langsam zu, wobei das abgeschiedene Magnesiummethylat wieder in Lösung geht. Man kocht noch 1 Stde., gibt 100 ccm Methanol zu und zentrifugiert nach dem Erkalten unter Feuchtigkeitsausschluß eventuelle Verunreinigungen ab. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels, zuletzt bei 70° im Ölpumpenvakuum, erhält man den *Komplex:* 180 g (99%).

Calciumditetramethoxyborat wurde nach Wiberg [24] in 98-proz. Ausbeute erhalten.

Gesättigte Aldehyde

Propanal und Alkalikomplexe: Ein Dreihalskolben (250 ccm) mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Silicagel-Rohr enthält 100 ccm Lösungsmittel und 0.06 Mol *Katalysator.* Wenn das Wasserbad 50° erreicht hat, beginnt man mit dem Zutropfen von 58 g (1 Mol) *Propanal.* Nach 2 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Es wird mit 2 *n* HCl zersetzt und ausgeäthert. Der Auszug wird mit wenig Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Den Äther destilliert man ab und fraktioniert anschließend i. Vak. in eine gut gekühlte Vorlage (−50°). Zur Identifizierung des *Methyl-äthyl-acroleins* wurde das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* (Schmp. 165°) und das *Oxim* (Schmp. 48−49°) hergestellt. Unveränderter Propionaldehyd wurde in einem aliquoten Teil des Vorlaufs mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin quantitativ bestimmt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 1 (S. 22).

---

[21] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, D. L. Mayfield und J. R. Gilbreath, J. Amer. chem. Soc. **75**, 213 (1953).
[22] H. C. Brown, E. J. Mead und C. J. Shoaf, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3613 (1956).
[23] H. Gilman und J. W. Morton jr., Org. Reactions **8**, 258 (1954), und zwar S. 285.
[24] E. Wiberg und R. Hartwimmer, Z. Naturforsch. **10b**, 290 (1955).

Propanal und Erdalkalikomplexe: Ein Dreihalskolben (500 ccm) mit Thermometer, Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Silicagel-Rohr wird mit 29.4 g (0.1 Mol) *Magnesium-ditetramethoxyborat* und 100 ccm absol. Äther beschickt. Innerhalb von 45 Min. werden 116 g (2 Mol) *Propanal* zugetropft, wobei man durch Kühlung mit Eis/Wasser die Innentemperatur auf 10—15° hält. Der Katalysator quillt auf. Mit fortschreitender Reaktion wird der Kolbeninhalt dünnflüssiger und schließlich wasserklar. Wenn aller Aldehyd zugesetzt ist und die Temperatur bei Fortnahme des Kühlbades nicht mehr steigt (nach ca. 30 Min.), erhitzt man auf 40—45°. Nach 2 Stdn. läßt man abkühlen und zersetzt mit 9.8 g konz. Schwefelsäure in 25 ccm Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, der wäßrige Anteil mit NaCl gesättigt und dreimal mit je 75 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit wenig Wasser neutral gewaschen und getrocknet; anschließend entfernt man Äther und Methanol (aus dem Komplex) an einer gut wirkenden Kolonne und fängt folgende Fraktionen auf: 1. $Sdp._{760}$ 120—122°, 12 g (10%) *Propylpropionat*; 2. $Sdp._{11}$ 112—114°, 81 g (70%) *2-Methyl-pentandiol-(1.3)-propionat-(1)* (IV); 3. Rückstand 14 g (12%) Harz.

Fraktion 1 wurde alkalisch verseift und dann ausgeäthert: *Propanol*, $Sdp._{760}$ 95—97° (*3.5-Dinitro-benzoat*, Schmp. 75°, Mischprobe). — Aus der angesäuerten wäßrigen Phase wurde *Propionsäure* erhalten, $Sdp._{760}$ 138—141° (*Dicyclohexylammoniumsalz*, Schmp. 117°, Mischprobe).

Fraktion 2 ist gaschromatographisch einheitlich (PERKIN-ELMER-Fraktometer 116, 2-m-Säule C mit Siliconöl auf Kieselgur; H_2, 150°): *2-Methyl-pentandiol-(1.3)-propionat-(1)* (IV).

$C_9H_{18}O_3$ (174.2) Ber. C 62.03 H 10.33 Gef. C 61.93 H 10.19

IV wurde alkalisch verseift. Dann wurde ausgeäthert und ein zähflüssiges, wasserklares Destillat vom $Sdp._{11}$ 114—116° erhalten (Diol). *Bis-3.5-dinitrobenzoat des 2-Methyl-pentan-diols-(1.3):* Schmp. 124—125°.

$C_{19}H_{18}N_4O_{12}$ (494.4) Ber. C 47.44 H 3.58 Gef. C 47.60 H 3.60

Aus der angesäuerten wäßrigen Phase wurde *Propionsäure* isoliert (*Dicyclohexylammoniumsalz:* Schmp. 117°).

Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Katalysatoren sind in Tabelle 3 (S. 23) zusammengestellt.

Acetaldehyd und Erdalkalikomplexe: Die Kondensation von *Acetaldehyd* wurde nach der gleichen Vorschrift ausgeführt (Tabelle 2, S. 23). Man erhielt *Butandiol-(1.3)-acetat-(1)* (II) vom $Sdp._{11}$ 92—94°.

$C_6H_{12}O_3$ (132.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.55 H 9.01

Verseifung mit wäßriger Natronlauge gab *Essigsäure* ($Sdp._{760}$ 115—118°; *Dicyclohexylammoniumsalz:* Schmp. und Misch-Schmp. 120—121°) und *Butandiol-(1.3)*; *Bis-3.5-dinitrobenzoat:* Schmp. 138°.

$C_{16}H_{14}N_4O_{12}$ (392.3) Ber. C 45.20 H 2.95 Gef. C 45.21 H 3.20

Propanal und Hg-haltiger Magnesiumkomplex: Die Umsetzung wurde nach der allgemeinen Vorschrift ausgeführt. Entweder wurde bei der Herstellung des Magnesiummethylats das Metall mit Quecksilber statt mit Jod aktiviert, oder es wurde eine Hg-Verbindung zugesetzt. Bei der Fraktionierung erhielt man nach *2-Methyl-pentandiol-(1.3)-propionat-(1)* (IV) als

weitere Fraktion ($Sdp._{0.01}$ 202—206°) den *sek.-Borsäureester des 2-Methyl-pentandiol-(1.3)-propionats-(1)* (V) (Gef. Mol.-Gew. 352, 364; Ber. 374.5).

Verseifung von V mit wäßriger Natronlauge gab *Propionsäure (Dicyclohexylammoniumsalz:* Schmp. und Misch-Schmp. 117°), *Borsäure* (Ber. B 16.65, Gef. B 16.35) und *2-Methyl-pentandiol-(1.3)*; *Bis-3.5-dinitrobenzoat:* Schmp. 124—125°.

$C_{19}H_{18}N_4O_{12}$ (494.4) Ber. C 47.44 H 3.58 Gef. C 47.56 H 3.90

Butanal mit Magnesiumditetramethoxyborat: In die auf S. 32 beschriebene Apparatur gibt man 44.1 g (0.15 Mol) *Magnesiumditetramethoxyborat* und 150 ccm absol. Äther. 216 g (3 Mol) *n-Butanal* werden bei 20° unter Rühren eingetropft; der Katalysator quillt auf. Nach und nach nimmt die Viskosität wieder ab, und das Gemisch wird schließlich wasserklar. Wenn das Thermometer nach Fortnahme der Außenkühlung nicht mehr ansteigt, heizt man auf 50° (Badtemperatur). Nach 2 Stdn. wird abgekühlt und mit 14.7 g (0.15 Mol) konz. Schwefelsäure in 75 ccm Wasser zersetzt. Man sättigt mit NaCl, trennt die organische Phase ab und wäscht mehrmals mit je 20—30 ml Wasser, bis dieses nicht mehr kongosauer wird. Dann wird die äther. Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther über eine Raschig-Kolonne (Normag) abdestilliert. Anschließend erhält man folgende Fraktionen: 1. $Sdp._{760}$ 65—165°, 90 g; 2. $Sdp._{11}$ 65—142°, 6.5 g (3%) Zwischenlauf; 3. $Sdp._{11}$ 142—144°, 151 g (69%) *2-Äthyl-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)*[10] (VIII); 4. Rückstand 13.3 g (6%) Harz.

Fraktion 1 wird zur Entfernung des aus dem Komplex stammenden Methanols mit so viel gepulvertem wasserfreiem $CaCl_2$ versetzt, bis sich 2 Schichten bilden. Die obere wird wieder fraktioniert: a) $Sdp._{40}$ 30—33°, 14.0 g (7%) *Buttersäuremethylester*; b) $Sdp._{40}$ 33—41°, 2.5 g (1%) Zwischenlauf; c) $Sdp._{40}$ 41—42°, 9.0 g (4%) *Butanol-(1)*; d) $Sdp._{40}$ 75—78°, 21.6 g (10%) *Butylbutyrat*. — Fraktion a wurde mit wäßriger Natronlauge verseift und im Ätherauszug *Methanol* nachgewiesen (*3.5-Dinitrobenzoat:* Schmp. 107°). Aus der angesäuerten Verseifungslauge ließ sich *Buttersäure* isolieren (*Dicyclohexylammoniumsalz:* Schmp. 114°). — Fraktion c war *Butanol-(1)* (*3.5-Dinitrobenzoat:* Schmp. 64°). — Fraktion d wurde mit Natronlauge verseift und im Ätherauszug *Butanol* nachgewiesen. Aus der Verseifungslauge erhielt man *Buttersäure*.

Fraktion 3 wurde wie die entsprechende Fraktion des Propionaldehyds untersucht. Darüber hinaus wurden noch nachfolgende Umwandlungen vorgenommen, die einen Vergleich mit den Ergebnissen von v. Braun und Manz[10] möglich machen.

2-Äthyl-3-keto-hexanol-(1)-butyrat-(1) (IX). — Zu 30 g *2-Äthyl-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)* (VIII) in 50 ccm reinem Eisessig werden bei 0° langsam 10 g CrO_3 in 10 ccm Wasser + 50 ccm Eisessig zugetropft. Man läßt über Nacht stehen, verdünnt mit 300 ccm Wasser und neutralisiert mit K_2CO_3. Anschließend wird im Extraktor nach Kutscher-Steudel mit Äther ausgezogen. Die getrocknete Ätherlösung wird destilliert. Aus dem bei 12 Torr zwischen 90 und 145° übergehenden Anteil erhielt man mit einer Füllkörperkolonne 8 g (27%) *2-Äthyl-3-keto-hexanol-(1)-butyrat*, $Sdp._{11}$ 129—130°.

$C_{12}H_{22}O_3$ (214.3) Ber. C 67.25 H 10.35 Gef. C 67.14 H 10.41

Die Verbindung gab keine Aldehydreaktionen. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin erhält man ein orangerotes Derivat, Schmp. 119—120° (aus Gasolin).

2-Äthyl-3-chlor-hexanol-(1)-butyrat (X). — 60 g *2-Äthyl-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)* (VIII) wurden in einem Kolben (250 ccm) mit Rückflußkühler und Tropftrichter mit 100 g *Thionylchlorid* versetzt. Man ließ über Nacht stehen und destillierte. Bei 128—129°/12 Torr gingen 58 g (89%) roher Chlorester über. Zweimalige Destillation an einer Füllkörperkolonne ergab 28 g farbloses X, $Sdp._{11}$ 127.5—128°.

$C_{12}H_{23}ClO_2$ (234.8) Ber. C 61.38 H 9.87 Gef. C 61.30 H 9.71

2-Äthyl-hexen-(2)-ol-(1)[10]. — 24 g *2-Äthyl-3-chlor-hexanol-(1)-butyrat* (X) wurden zu 20 g *KOH* in 100 ccm absol. Methanol getropft und 2 Stdn. gekocht. Es schied sich die berechnete Menge (7.5 g) KCl aus. Das Filtrat wurde durch Einleiten von CO_2 neutralisiert und nach dem Abtrennen des ausgefallenen K_2CO_3 das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert. Der erstarrte Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit gesättigter NaCl-Lösung alkalifrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und über eine kleine VIGREUX-Kolonne destilliert. Nach einem größeren Vorlauf wurde *2-Äthyl-hexen-(2)-ol-(1)* erhalten, $Sdp._{11}$ 69°.

$C_8H_{16}O$ (128.1) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 74.89 H 12.45

Tabelle 5 (S. 24) gibt eine Übersicht über die Kondensation des Butanals mit verschiedenen Katalysatoren.

Reaktion zwischen Aldolen und gesättigten aliphatischen Aldehyden

Darstellung der Aldole: Acetaldol wurde aus *Acetaldoxan*[25] gewonnen, das unter Zusatz von 2% *Adipinsäure* im Ölbad auf 50—60° erwärmt wurde. Zunächst entweicht lebhaft Acetaldehyd. Sobald das Manometer 12 Torr anzeigt, heizt man weiter auf. Bei 60—62° geht monomeres Acetaldol (91% d. Th.) über. Die Vorlage wird auf —78° gekühlt. Die Destillation wurde wiederholt. — *Propionaldol* wurde entsprechend dargestellt, $Sdp._{12}$ 80—82°.

Umsetzung: Zu 88 g (1 Mol) monomerem *Acetaldol* oder 116 g (1 Mol) *Propionaldol*, die auf —78° gekühlt waren, gab man eine ebenso tief gekühlte Mischung von 100 ccm absol. Äther und 44 g (1 Mol) frisch dest. *Acetaldehyd* (bzw. 72 g *Butyraldehyd*) sowie 29.4 g (0.1 Mol) *Magnesiumditetramethoxyborat*. Unter Rühren ließ man die Temperatur langsam ansteigen, jedoch nicht über +10°. Diese Temperatur wurde 1 Stde. lang beibehalten und anschließend noch 2 Stdn. bei 40—50° weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Propionaldehyd.

Aus *Acetaldol* und *Acetaldehyd* wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. $Sdp._{11}$ 58—92°, 8.0 g Vorlauf; 2. $Sdp._{11}$ 92—94°, 97.6 g (74%) *Butandiol-(1.3)-acetat-(1)* (II); 3. Rückstand 19.8 g (15%) Harz. — Fraktion 2 wurde verseift und in üblicher Weise aufgearbeitet. *Butandiol-(1.3)-bis-3.5-dinitrobenzoat* (Schmp. 138°) und *Dicyclohexylammonium-acetat* (Schmp. 120 bis 121°) wurden durch Mischproben sichergestellt.

Propionaldol und *n-Butanol* gaben folgende Fraktionen: 1. $Sdp._{11}$ 40—122°, 23.3 g Vorlauf; 2. $Sdp._{11}$ 122—124°, 135.0 g (72%) *2-Methyl-pentandiol-(1.3)-butyrat-(1)* (XI); 3. Rückstand 23.2 g (12%). — Fraktion 2 wurde verseift und *2-Methyl-pentandiol-(1.3)-bis-3.5-dinitrobenzoat* (Schmp. 124—125°) sowie das *Dicyclohexylammoniumsalz der Buttersäure* (Schmp. 114°) wurden durch Mischproben identifiziert.

[25] E. SPÄTH, R. LORENZ und E. FREUND, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 57 (1943); s. auch E. HANSCHKE, ebenda **76**, 180 (1943).

α.β-Ungesättigte Aldehyde

Acrolein mit Magnesiumditetramethoxyborat: In die Apparatur (S. 32) gibt man 58.8 g (0.2 Mol) des *Komplexes* und 100 ccm absol. Äther. Unter Rühren werden 112 g (2 Mol) *Acrolein* (frisch dest.) bei 20° eingetropft. Der Katalysator quillt auf, und der Kolbeninhalt wird zähflüssig. Nach beendigter Aldehydzugabe wird noch 24 Stdn. bei 40—50° gehalten und anschließend mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Die organische Phase wird in Äther aufgenommen, der mehrere Male mit je 25 ccm Wasser gewaschen und getrocknet wird. Nach Vertreiben des Äthers erhielt man folgende Fraktionen: 1. $Sdp._{0.1}$ 40—98°, 4 g Vorlauf; 2. $Sdp._{0.04}$ 98—101°, 45—51 g (40—46%) *2-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1.3)-acrylat-(1)* (XII); 3. Rückstand 55—60 g.

Fraktion 2: *4-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1.3)-acrylat-(1)* (XII).

$C_{10}H_{16}O_5$ (200.2) Ber. C 59.99 H 8.05 OCH_3 15.5
Gef. 60.23 8.09 15.1 Mol.-Gew. 211 (kryosk. in Benzol)

Verseifung des Glykolesters XII: Durch Kochen mit Natronlauge; das *Glykol* gab kein kristallines Derivat (sein Molekulargewicht war höher als das des eingesetzten Esters). Die Säure ist *Acrylsäure* (*Dicyclohexylammoniumsalz:* Schmp. 124°). Katalytische Hydrierung gibt Propionsäure (Dicyclohexylammoniumsalz: Schmp. und Mischprobe 117°).

Hydrierung des Glykolesters XII: 31.61 g nehmen mit *Palladiumkohle* im Methanol 7100 ccm H_2 auf (ber. für 2 Doppelbindungen: 7070 ccm H_2). Ausbeute nach Destillation 29.3 g (93%). *Verseifung des hydrierten Esters:* Man erhält *Propionsäure* (*Dicyclohexylammoniumsalz:* Schmp. 117°) und *2-Methoxymethyl-pentandiol-(1.3)*, $Sdp._{0\ 007}$ 90—91°.

$C_7H_{16}O_3$ (148.2) Ber. C 56.73 H 10.88 OCH_3 20.9
Gef. 57.25 10.89 21.6 Mol.-Gew. 156 (kryosk. in Benzol)

Crotonaldehyd mit Magnesiumditetramethoxyborat: Die Apparatur (S. 32) wird mit 29.4 g (0.1 Mol) *Komplex* und 100 ccm absol. Äther beschickt. Beim Zutropfen von 105 g (1.5 Mol) *Crotonaldehyd* hält man die Innentemperatur durch Kühlung auf 20—25°. Anschließend wird noch 6 Stdn. bei 50° gerührt. Dann wird mit verd. Schwefelsäure genau neutralisiert, die Ätherphase abgetrennt, mit 50 ccm Wasser durchgeschüttelt und getrocknet. Der Äther wird durch eine Kolonne abgezogen und dann wird fraktioniert: 1. $Sdp._{760}$ 99—102°, 47.5 g (45%) *Crotonaldehyd*; 2. $Sdp._{0.01}$ 135—139°, 16.0 g (15%); 3. Rückstand 25.0 g Harz.

Aldehyd mit C-H-aciden Partnern

Acetaldehyd und Acetessigester: Die Apparatur (S. 32) enthält 50 ccm absol. Äther, 260 g (2 Mol) *Acetessigester* (frisch dest.) und 30.4 g *Magnesiumditetramethoxyborat*. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und gutem Rühren werden 44 g (1 Mol) frisch dest. *Acetaldehyd* eingetropft und die Innentemperatur zwischen —10 und —15° gehalten. Diese Temperatur wird noch 2 Stdn. beibehalten, dann läßt man den Ansatz sich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Nach genauer Neutralisation mit verd. Schwefelsäure trennt man die organische Phase ab und äthert am Extraktor aus. Die Ätherlösungen werden vereinigt, getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers fraktioniert: 1. $Sdp._{11}$ 70—72°, 30.0 g (11.5%, bez. auf Acetessigester) Acetessigester; 2. $Sdp._{11}$ 92—94°, 6.6 g (15%, bez. auf Acetaldehyd) *Butandiol-(1.3)-acetat-(1)* (II); 3. $Sdp._{0.1}$ 139—142°, 172.0 g (60%, bez. auf Acetessigester) *Äthyliden-bis-acetessigester* (XIII); 4. Rückstand 80.0 g Harz.

Äthyliden-bis-acetessigester (XIII, Fraktion 3); $Sdp._{0.1}$ 139—142°.

$C_{14}H_{22}O_6$ (286.3) Ber. C 58.74 H 7.74 Gef. C 59.11 H 7.85

Umsetzung von XIII zum Pyrazolon XIV[14]*:* 2 g *XIII* werden in 10 ccm Äthanol gelöst, und 50-proz. *Hydrazinhydrat* wird zugesetzt. Der farblose Niederschlag wird aus Wasser/Dimethylformamid (5 : 1) umkristallisiert; Zers. 250°.

$C_{10}H_{14}N_4O_2$ (222.3) Ber. C 54.04 H 6.35 Gef. C 53.87 H 6.95

Verseifung von XIII: 20 g *XIII* werden mit 50 ccm 20-proz. *Salzsäure* gekocht, bis alles gelöst ist. Man extrahiert mit Äther (10 Stdn.), entsäuert mit $NaHCO_3$-Lösung und trocknet. Der Rückstand der Ätherlösung wird destilliert und ergibt 8.0 g (92%) *1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)* (XV) vom $Sdp._{11}$ 84—85°. *Semicarbazon:* Schmp. 179—180°, Ber. N 22.95, Gef. N 23.18; *2.4-Dinitro-phenylhydrazon:* Schmp. 173°.

Butyraldehyd und Nitromethan: In der Apparatur (S. 32) legt man 14.7 g (0.05 Mol) *Nitromethan* vor. Während unter Rühren 72 g (1 Mol) *Butanal* zugetropft werden, hält man die Temperatur im Reaktionsgefäß durch Kühlung auf 10—15°. Anschließend wird bei 50° weitergerührt, bis aller Aldehyd umgesetzt ist (Probe mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin). Bei Raumtemperatur neutralisiert man sorgfältig mit verd. Schwefelsäure, trennt ab, wäscht mit 50 ccm Wasser und trocknet. Zunächst wird an der Ölpumpe ohne Kolonne rasch in eine auf —78° gekühlte Vorlage destilliert (Rückstand 26.6 g); dann fraktioniert man i. Hochvak. an einer Füllkörperkolonne: 1. $Sdp._{0.15}$ 25—59°, 15.5 g überwiegend *1-Nitro-penten-(1)* (XVII); 2. $Sdp._{0.12}$ 59—60°, 89.0 g (67%) *1-Nitro-pentanol-(2)* (XVI).

1-Nitro-pentanol-(2) (XVI).

$C_5H_{11}NO_3$ (133.2) Ber. C 45.15 H 8.27 Gef. C 45.14 H 8.44

Ketone

Aceton mit Natriumtetramethoxyborat: 100 g *Aceton* wurden mit 5 g des *Komplexes* 15 Stdn. gekocht. Dann wurde mit Wasser zersetzt und mit NaCl ausgesalzen. Die rötliche organische Phase (7 g) gab bei der Destillation 4.5 g (4.6%) *Mesityloxyd*, $Sdp._{760}$ 125—130° (*2.4-Dinitro-phenylhydrazon:* Schmp. 202°). 23 tägiges Stehenlassen bei Raumtemperatur ergab 4.8% d. Th.

Cyclopentanon mit verschiedenen Kondensationsmitteln: In einem Dreihalskolben (250 ccm) mit Rührwerk und Rückflußkühler, der durch ein Silicagel-Rohr verschlossen ist, werden 0.07—0.09 Mol des Kondensationsmittels mit 30—50 ccm absol. Dioxan und 0.6—0.9 Mol *Cyclopentanon* 10 Stdn. erhitzt. Der Kolbeninhalt färbt sich allmählich gelb. Man zersetzt mit 2 *n* HCl, äthert aus, entsäuert und trocknet die Ätherlösung und fraktioniert:

2-Cyclopentyliden-cyclopentanon (XVIII): $Sdp._{20}$ 139—142°. *Oxim:* Schmp. 123—124°. *2.4-Dinitro-phenylhydrazon:* Schmp. 232° (Zers.).

2.5-Bis-cyclopentyliden-cyclopentanon (XIX): $Sdp._{12}$ 190°, Schmp. 78—79° (aus wenig Methanol). XIX gibt unter den üblichen Bedingungen weder ein Oxim noch ein Dinitrophenylhydrazon. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 (S. 28) zusammengestellt.

Acetophenon mit verschiedenen Kondensationsmitteln: In der gleichen Anordnung wie beim Cyclopentanon werden 0.9—1.0 Mol *Acetophenon* mit 0.06—0.12 Mol *Katalysator* zusammengebracht. Unter Rühren erhitzt man auf 180° und beläßt 10 Stdn. bei dieser Temperatur.

Nach und nach geht der Komplex in Lösung; der Ansatz färbt sich gelb bis braun. Nach dem Erkalten zersetzt man mit 2 *n* HCl und nimmt in Benzol auf, das mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und getrocknet wird. Dann wird an einer Vakuumkolonne fraktioniert. Nach Benzol und Acetophenon folgt *trans-Dypnon* (XX), Sdp.$_3$ 160—165° (*Phenylhydrazon:* Schmp. 176°).

Den klebrigen Rückstand löst man in Benzol und versetzt mit Petroläther bis zur Trübung. Im Laufe von 24 Stdn. scheidet sich *α-Isodypnopinakolin* (XXI) ab, das aus Aceton umkristallisiert werden kann. Schmp. und Mischprobe 134—135°.

$C_{32}H_{26}O$ (426.5) Ber. C 90.20 H 6.16 Gef. 90.31 H 6.29

α-Dypnopinakolin wird durch Kochen mit 10-proz. alkohol. KOH isomerisiert, unser Stoff bleibt dabei unverändert. Versuchsergebnisse vgl. Tabelle 7 (S. 29).

Kondensation von Phthalodinitril

Mit Lösungsmittel: Man benutzt die Anordnung der vorigen Versuche mit Rührer und Rückflußkühler. Auf 0.05 Mol *Phthalodinitril* nimmt man 0.025 Mol *Kondensationsmittel* und 100 ccm Lösungsmittel und erhitzt 10 Stdn. zum Sieden. Über Gelb, Orange, Rot und Grün wird der Inhalt stumpfblau. Man läßt erkalten und wäscht den blauen Farbstoff mit Methanol. Um ihn metallfrei zu bekommen, löst man in *konz. Schwefelsäure* und fällt mit Eis wieder aus. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser säurefrei und trocknet bei 110—120°.

Ohne Lösungsmittel: 0.05 g *Phthalodinitril* werden mit 15 g *Natriumtetraamyloborat* innig gemischt und im Ölbad 10 Stdn. auf 250° erhitzt. Von Zeit zu Zeit rührt man die Mischung gut durch. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 (S. 29) enthalten.

Lebenslauf

Am 10. Februar 1931 wurde ich, Manfred Maurer, als Sohn des Schlossermeisters Heinrich Maurer und seiner Ehefrau Emilie, geborene Matheis, zu Dirmstein in der Rheinpfalz geboren. Von 1937 – 1941 besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes. Im Herbst 1941 trat ich in die Oberrealschule für Jungen zu Frankenthal/Pfalz über, die ich 1950 mit dem Abitur verließ. Anschließend praktizierte ich zwei Jahre in der Badischen Anilin & Sodafabrik zu Ludwigshafen am Rhein. Im November 1952 nahm ich mein Studium der Chemie an der Phil.-Theol. Hochschule Bamberg auf und mit dem WS 1954/55 wechselte ich an die Universität Erlangen über. Die Diplomchemikervorprüfung legte ich am 16. Dezember 1955, den mündlichen Teil der Diplomchemikerhauptprüfung am 13. Juni 1958 ab. In der Zeit von November 1958 bis September 1961 befaßte ich mich mit der Durchführung dieser Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Hesse.